

2006-08-28

Influence of Crystallinity on the Kinetics of Li Ion Insertation and Deinsertation in Spinel $\text{LiMn}_{(2)}\text{O}_{(4)}$

Rong-hua ZENG

Dong-sheng LV

Wei-shan LI

Recommended Citation

Rong-hua ZENG, Dong-sheng LV, Wei-shan LI. Influence of Crystallinity on the Kinetics of Li Ion Insertation and Deinsertation in Spinel $\text{LiMn}_{(2)}\text{O}_{(4)}$ [J]. *Journal of Electrochemistry*, 2006 , 12(3): 292-297.

DOI: 10.61558/2993-074X.1740

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol12/iss3/12>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

结晶度对尖晶石 LMn_2O_4 动力学性质的影响

曾荣华, 吕东生, 李伟善*

(华南师范大学化学与环境学院 广东 广州 510006)

摘要: 应用溶胶-凝胶法制备两种结晶度尖晶石锂锰氧化物. X射线衍射 (XRD)、电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP)、扫描电镜 (SEM)、恒电流充放电、循环伏安 (CV) 和交流阻抗谱 (EIS) 等方法测试表明: 以较高温度焙烧制得的 LMn_2O_4 样品结晶度较高, 但结晶度较低的样品却具有较高的放电容量和较好的循环稳定性, 这主要是结晶度较低的样品具有较快的电荷交换速率和锂离子扩散速率.

关键词: 尖晶石锂锰氧化物; 结晶度; 电极过程动力学

中图分类号: TM 911

文献标识码: A

尖晶石锂锰氧化物具有原材料来源丰富、无毒、容易合成等特性, 被认为是理想的锂离子电池正极材料^[1], 但在循环过程中因其结构不稳定容易引起容量衰减影响了它的推广应用^[2-8]. 结晶度是尖晶石锂锰氧化物最基本的特性, 研究尖晶石锂锰氧化物结晶度对锂离子嵌脱动力学的影响具有重要实际意义. 本文应用溶胶-凝胶法制备两种不同结晶度的尖晶石锂锰氧化物 (LMn_2O_4), 比较研究它们的物理化学性能, 为提高尖晶石锂锰氧化物的稳定性寻找新的途径.

1 实验部分

1.1 样品的制备

按 LMn_2O_4 化学计量比分别称取一定量的乙酸锰 ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 和乙酸锂 ($\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 溶于二次蒸馏水中, 配成饱和溶液. 将乙酸锂溶液缓慢加入乙酸锰溶液中, 再缓慢加入饱和柠檬酸溶液, 一边加料一边快速搅拌, 然后逐滴滴加浓氨水, 调溶液的 pH 值至 6.5, 直到凝胶形成. 混合溶液在 80 °C 快速搅拌下加热回流 (反应) 约 4 h 合成的前驱体在 80 °C 下蒸干除去大部分水, 于空气中 300 °C 热处理 12 h, 把分解得到的粉末分别在 500 °C 和 700 °C 下焙烧 72 h, 制得两种

LMn_2O_4 样品, 分别记作 A 和 B.

1.2 仪器和测试

样品的晶体结构由 XRD (Rigaki) 表征, Cu K α 射线.

恒电流充放电由模拟电池测量. 电池的正极组成为活性材料, 碳黑和聚四氟乙烯按质量比 50:45:5, 均匀混合后压在 1 cm² 不锈钢网上, 负极 (对电极) 和参比电极均为金属锂片, 实验用的电解液均为 1 mol/L LiPF_6 -(EC+DEC) 溶液 ($V_{\text{EC}}:V_{\text{DEC}}=1:1$, MerckTM). 在充满氩气的手套箱中装配电池, 循环伏安、电化学阻抗谱测试使用粉末微电极, 电极的制备同文献 [9]. 电化学测量使用 PGSTAT-30 (Autolab). 恒电流实验电流倍率为 0.5 C, 循环伏安实验包括快速和慢速扫描, 扫速分别为 2 mV/s 和 80 $\mu\text{V}/\text{s}$, 交流阻抗测试之前先将电极恒电流 (充电电流 15 nA) 充电至 4.3 V, 然后在放电区间每隔 50 mV 或 30 mV 测量一次, 在每一个待测电位下先极化 30 min, 待极化电流小于 10 pA 时再进行测试, 频率范围 $10^5 \sim 10^{-3}$ Hz. 阻抗谱的拟合分析使用 PGSTAT-30 附带软件 (FRA Version 4.8). 室温下实验.

2 结果与讨论

2.1 LMn_2O_4 样品表征

图 1 是 LMn_2O_4 样品的 X 射线衍射谱, 如图可见, A、B 两种样品都具有 8 个尖晶石结构特征衍射峰, 700 °C 热处理的样品 B 比 500 °C 处理的 (A) 特征峰较尖锐, 半高宽较窄 (如表 1 所示), 表明较高的热处理温度具有较高的结晶度。

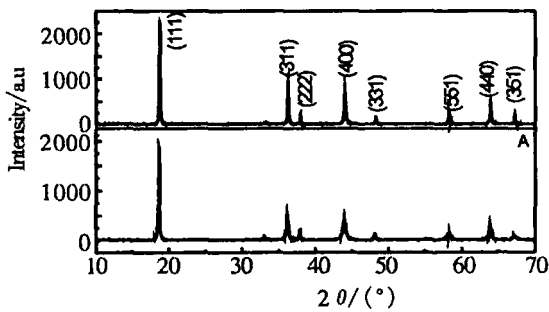


图 1 尖晶石 LMn_2O_4 样品的 XRD 图

Fig 1 XRD patterns of the spinel LMn_2O_4 samples

表 1 尖晶石 LMn_2O_4 样品的 XRD 特征峰半高宽

Tab 1 Half high width of the XRD feature peak for spinel LMn_2O_4 samples

hkl	FWHM of	FWHM of
	diffraction peaks/(°)	diffraction peaks/(°)
	A	B
111	0.206	0.166
311	0.321	0.171
222	0.207	0.157
400	0.434	0.224
331	0.295	0.203
511	0.451	0.234
440	0.370	0.206
531	0.424	0.194

表 2 是根据图 1 XRD 谱线计算的样品晶胞参数和由 ICP 分析得到的 Li/Mn 实际原子数比。可以看出, 两种样品的 Li/Mn 实际原子数比相等, 样品 A 具有较小的晶胞常数、晶胞体积和较短的 $R_{\text{Mn-Mn}}$ 、 $R_{\text{Mn-O}}$ 键长。

2.2 充放电和循环伏安

图 2 示出 LMn_2O_4 样品在 4V 区的首次充放电曲线, 从图中可知, 较低结晶度 A 的首次充放电容量分别为 117.3 mAh/g 和 115.7 mAh/g, 充放电效率 98.6%; 而较高结晶度 B 的充放电容量分别为 113.2 mAh/g 和 103.2 mAh/g, 充放电效率为 91.2%, 可见结晶度较高的样品, 充放电效率较低。

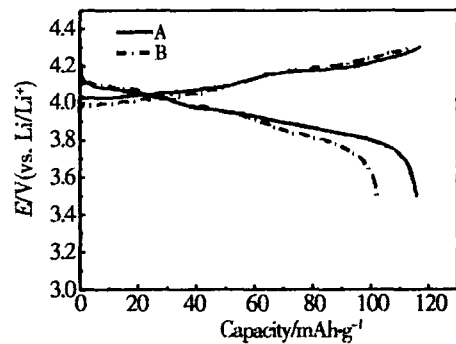


图 2 LMn_2O_4 样品的首次充放电曲线

Fig 2 First charging-discharge curves of the LMn_2O_4 samples

图 3 示出 A、B 两种 LMn_2O_4 样品粉末微电极第 1 周慢速循环伏安扫描曲线。如图, A、B 各出现两对氧化/还原峰, 其氧化峰峰电位分别为 4.026 V/4.147 V (A)、4.036 V/4.155 V (B); 而还原峰峰电位分别为 4.08 V/3.954 V (A)、4.035 V/3.916 V (B)。显然, B 的峰形较宽, 且峰电位差和半峰宽也较大 (数据见表 3), 此表明结晶度较高的 B 对 Li^+ 嵌脱过程的可逆性较差。

表 2 LMn_2O_4 样品晶胞参数和 Li/Mn 原子数比

Tab 2 Li/Mn molar ratio and cell parameters of the LMn_2O_4 samples

Sample	Li/Mn	Cell constant	Cell volume	$R_{\text{Mn-Mn}}$	$R_{\text{Mn-O}}$
	molar ratio	a/nm	V/nm ³	/nm	/nm
A	0.47	0.82145	0.55274	0.29015	0.19364
B	0.47	0.82304	0.55428	0.29042	0.19386

表 3 LMn₂O₄循环伏安扫描 (图 3)的峰电位差和半峰宽值

Tab 3 Peak potential difference and half peak width obtained from cyclic voltammetry curves (see Fig-3) for the LMn₂O₄ samples

Sample	Peak potential difference/V		Half peak width/V			
	$E_{O_1} \sim E_{R_2}$	$E_{O_2} \sim E_{R_1}$	O_1	O_2	R_1	R_2
A	0.07	0.07	0.08	0.07	0.04	0.05
B	0.12	0.12	0.08	0.07	0.06	0.04

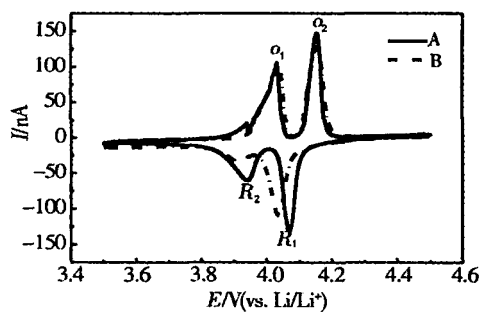


图 3 LMn₂O₄样品的慢速循环伏安曲线

Fig 3 Cyclic voltammograms of the LMn₂O₄ samples scan rate: 80 μV/s

图 4 分别给出 A、B 两样品前 50 周的循环伏安曲线。据图,可从 A、B 的还原峰面积积分得出该样品的放电容量,结果如图 5 所示。如图可见,对结晶度较高的 B,其循环稳定性比结晶度较低的 A 差。

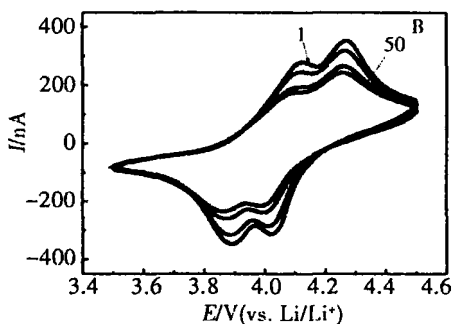
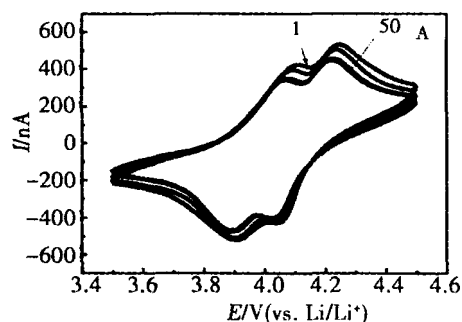


图 4 LMn₂O₄样品前 50 次循环伏安曲线

Fig 4 Cyclic voltammograms of the LMn₂O₄ samples with first 50 circles scan rate: 2 mV/s

图 6 示出 LMn₂O₄样品的线性扫描曲线,正负向扫速分别为 80 μV/s 和为 40 μV/s 据图,积分 I ~ E 曲线,再以电量除扫速 (v) 即得充放电积分容量 (Q),以放电积分容量 Q_d除以充电积分容量 Q_c 即为充放电效率 = Q_d/Q_c。据此得 A、B 两种样品的充放电效率各为 A = 91%, B = 80.5%,可见,结晶度较低的 A 比结晶度较高的 B 具有较好的稳定性。LMn₂O₄样品的稳定性与 Mn 的溶出有关^[10],其于正极上的溶解反应发生在活性物质和电解液的界面之间:

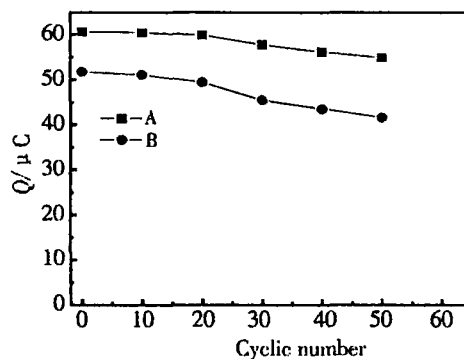
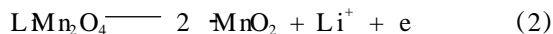
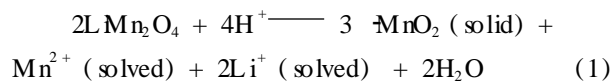


图 5 LMn₂O₄样品放电容量随循环次数的变化

Fig 5 Variation of the discharge capacity with cycling number for LMn₂O₄ samples



反应 (2) 为可逆反应,生成的 MnO₂ 乃具有通畅三维隧道的尖晶石结构,而反应 (1) 由于 Mn 和 Li 的溶出,是不可逆反应,生成的 MnO₂ 是有缺陷的尖晶石结构,其热力学性质较不稳定,容易与电解液相互作用而分解^[11]:

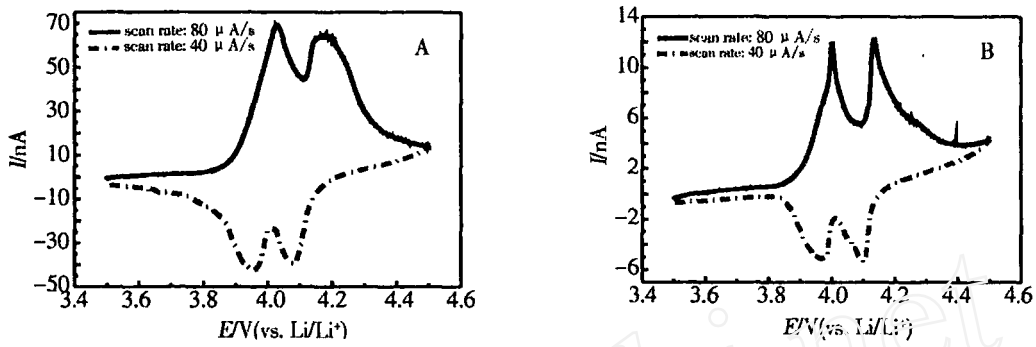


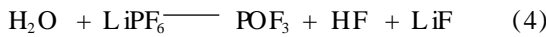
图 6 LMn_2O_4 样品于不同扫速下的线性扫描曲线

Fig 6 Linear voltammograms of the LMn_2O_4 samples with different scan rates



此处 E 表示电解液中的溶剂分子。

反应 (1) 生成的 H_2O 也会引起电解液中锂盐 LiPF_6 的分解^[12]：



生成的 HF 能使式 (1) 的反应持续不断, 促进活性物的溶解, 造成容量降低。

2.3 交流阻抗谱

图 7 是 LMn_2O_4 样品在 4.20 V ~ 3.92 V 电位

区间放电的 Nyquist 图。图 8 是其拟合的等效电路^[9]。从图 7 可见, 拟合值和实验值相当吻合。图 9 示出拟合的电荷传递电阻 (R_{ct}) 及锂离子扩散系数 (D_{Li}) 随电极电位的变化。 D_{Li} 可由下式求得^[9,13]：

$$D_{Li} = \frac{V_m \left(\frac{dE}{dx} \right)}{FA (2D_{Li})^{1/2}} \quad (5)$$

式中, D_{Li} 为 Warburg 扩散系数 (由等效电路拟合阻抗谱实验值 (图 7) 求得); V_m 为 LMn_2O_4 的摩尔体积 (依文献值为 $141 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ^[14]); F 为法拉第常数; dE/dx 为 E (电极电位) ~ x (锂离子嵌入深度)

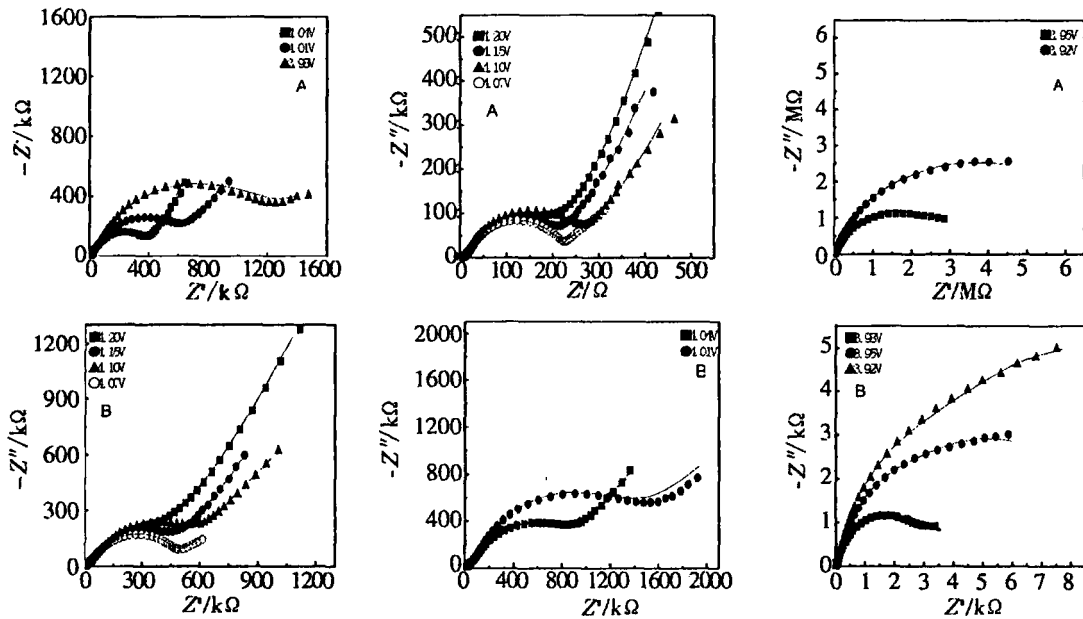


图 7 LMn_2O_4 样品于不同电位下的交流阻抗谱及其拟合曲线 (· · · · 实验值; — 拟合值)

Fig 7 Nyquist plots and its fitting curves for the LMn_2O_4 samples at various potentials (· · · · experimental value, — simulated value)

变化曲线对应点的斜率; A 为电极的几何面积 ($3.14 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$).

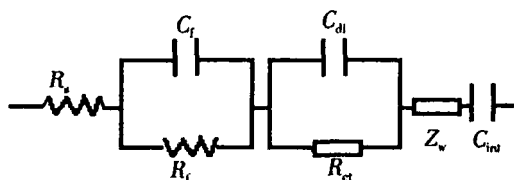


图 8 锂锰氧化物锂离子嵌脱过程的等效电路图

Fig 8 Equivalent circuit for insertion and deinsertion of Li ions in lithium manganese oxides

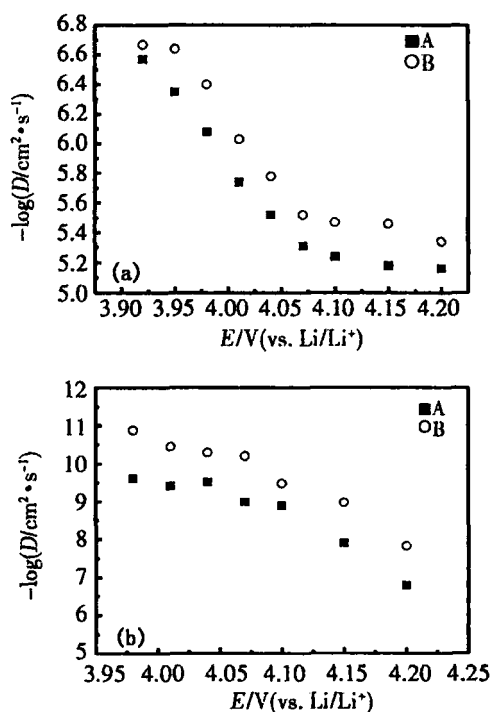


图 9 LMn_2O_4 锂离子嵌脱过程阻抗拟合参数随电极电位变化关系 (A, B)

Fig 9 Insertion and deinsertion parameters of Li ions in LMn_2O_4 samples obtained by fitting the experimental Nyquist plots (A, B)

由图 9(a)可以看出,反应电阻随电位的升高 (3.92 ~ 4.20 V) 而减小,与文献结果^[9,15]一致,况且样品 A 比样品 B 有较低的 R_{ct} 值,表明结晶度较低的样品具有较快的电荷传递反应。

图 9(b) 示明,样品的锂离子扩散系数 (D_{Li}) 随电极电位的升高而增大,也与文献结果^[9,15]一致,但结晶度较高的 B 具有较小的 D_{Li} 值。

LMn_2O_4 样品在放电过程中生成的副产物

POF_3 、 LiF (见反应 (4)) 及 $-\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ (见反应 (1, 3)) 沉积于活性物表面可能是其电荷传递电阻增大主要原因^[16]。XRD 分析已表明, B 的 $R_{\text{Mn-Mn}}$ 、 $R_{\text{Mn-O}}$ 键长和晶胞体积均比 A 的大,因 B 的键能较小,故放电时,其 Mn-Mn 键和 Mn-O 更易发生断裂,同时也更易与电解液相互作用而产生相对较多的副产物,致使界面电荷传递电阻相对较大,锂离子嵌脱相对变得困难。

3 结 论

应用溶胶凝胶法制备的锂锰氧化物 (LMn_2O_4), 结晶度较低的样品具有较快的嵌脱锂离子过程动力学,其电荷传递电阻较小,锂离子扩散系数较大。

参考文献 (References):

- [1] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. Nature, 2001, 414: 359 ~ 367.
- [2] Tsumura T, Inagaki M. Effect of crystallinity on electrochemical insertion/extraction of Li in transition metal oxides[J]. J. Mater. Sci. Technol., 1999, 15 (6): 509 ~ 514.
- [3] Hwang B J, Santhanam R, Liu D G. Characterization of nanoparticles of $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ synthesized by citric acid sol-gel method[J]. J. Power Sources, 2001, (97 ~ 98): 443 ~ 446.
- [4] Fey G T K, Lu C Z, Kumar T P. Preparation and electrochemical properties of high-voltage cathode materials, $\text{LM}_y\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_{1-y}\text{O}_4$ (M = Fe, Cu, Al, Mg; y = 0.0 ~ 0.4) [J]. J. Power Sources, 2003, 115: 332 ~ 345.
- [5] Bang H J, Donepudi V S, Prakash J. Preparation and characterization of partially substituted $\text{LM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ (M = Ni, Co, Fe) spinel cathodes for Li-ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2002, 48: 443 ~ 451.
- [6] Robertson A D, Lu S H, Averill W F, et al. M^{3+} -Modified LMn_2O_4 spinel intercalation cathodes: I Admetal effects on morphology and electrochemical performance [J]. J. Electrochemical Soc., 1999, 144: 3500 ~ 3505.
- [7] Sigala C, Salle ALGL, Piffard Y. Influence of the Cr content on the Li deinsertion behavior of the $\text{LiCr}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_4$ (0 < y < 1) compounds. I Separation of bulk and superficial processes at high voltage [J]. J. Electrochem. Soc., 2003, 144 (8): A812 ~ A818.
- [8] Zhou H J (周豪杰), Lü D S (吕东生), Li W S (李伟)

- 善), et al Voltammetric behavior of powder LMn_2O_4 on Abrasive Microelectrode [J]. *J. Inorganic Mater* (in Chinese), 2006, 21 (1): 109 ~ 114.
- [9] L ÜD S (吕东生), Li W S (李伟善). Study on electrochemical impedance spectroscopies of insertion and deinsertion of Li ion in spinel lithium manganese oxide [J]. *Acta Chem. Sinica* (in Chinese), 2003, 61 (21): 225 ~ 229.
- [10] Uchiyama T, Nishizawa M, Itoh T, et al. Electrochemical quartz crystal microbalance investigation of LMn_2O_4 [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, 147 (6): 2057 ~ 2060.
- [11] Eriksson T, Andersson A M, Bishop A G, et al Surface analysis of LMn_2O_4 electrodes in carbonate based electrolytes [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, 149 (1): A69 ~ A78.
- [12] Arora P, Ralph E, White M D. Capacity fade mechanisms and side reactions in lithium-ion batteries [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1998, 145 (10): 3647 ~ 3667.
- [13] Dokko K, Mohamedi M, Fujita Y, et al Kinetic characterization of single particles of LiCoO_2 by AC impedance and potential step methods [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2001, 148: A422 ~ A426.
- [14] Johnson B J, Dought D H, Voigt J A. Electrochemical impedance spectroscopy studies of Lithium diffusion in doped manganese oxide [J]. *J. Power Sources*, 1997, 68: 634 ~ 636.
- [15] Levi M D, Salitra G, Markovsky B, et al Solid-state electrochemical kinetics of Li-ion intercalation into $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ simultaneous application of electroanalytical techniques SSCV, PITT, and EIS [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1999, 146 (4): 1279 ~ 1289.
- [16] L ÜD S (吕东生), Li W S (李伟善). Electrochemical study on interface performances of $\text{LMn}_2\text{O}_4/\text{LiPF}_6\text{-}(\text{EC}+\text{DEC})$ solution [J]. *J. Inorganic Mater* (in Chinese), 2004, 19 (4): 801 ~ 808.

Influence of Crystallinity on the Kinetics of Li Ion Insertion and Deinsertion in Spinel LMn_2O_4

ZENG Rong-hua, LV Dong-sheng, LI Wei-shan*

(School of Chemistry and Environment, South China Normal University,
Guangzhou 510006, Guangdong, China)

Abstract: Two spinel lithium manganese oxides of different crystallinity were prepared by sol-gel process and were studied by using inductively coupled plasma, X-ray diffraction, scanning electron micrographs, constant charging and discharging, cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectrometry, the results show that the sample treated under 700 °C has higher crystallinity than the sample treated under 500 °C, however, the sample with lower crystallinity has higher discharge capacity and better cyclic performance that due to quicker charge exchange speed and quicker diffusion speed of Li-ion.

Key words: Spinel lithium manganese oxides, Crystallinity, Electrode process kinetics